

Abteilung Strahlenschutz
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen

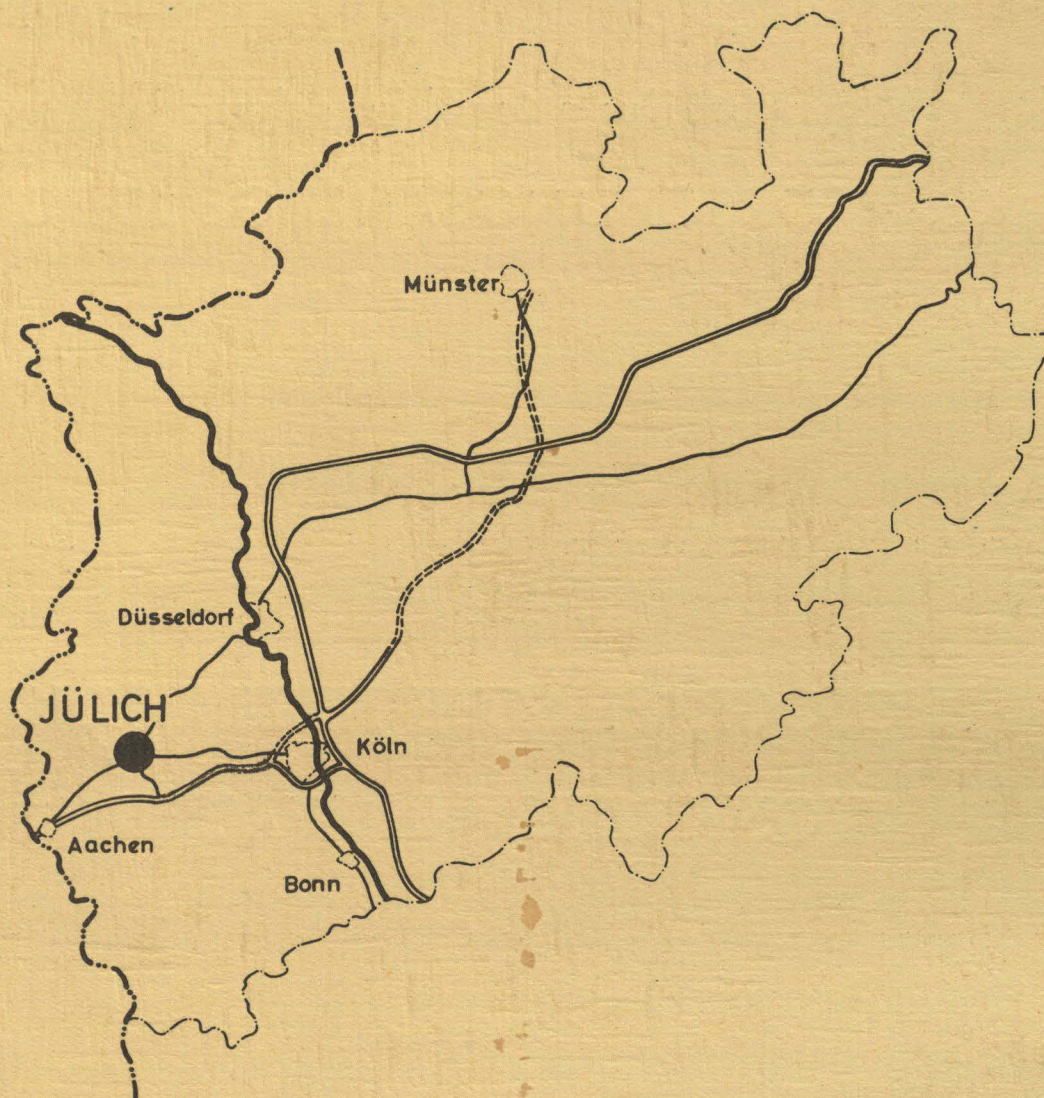
PHOTOGRAPHISCHE BESTIMMUNG
VON TRITIUM IN WASSER

von

K. Becker

Jül - 35 - ST

Februar 1962



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 35

Abteilung Strahlenschutz Jül – 35 – ST

Dok.: TRITIUM- DETERMINATION * DK 546.11.02.3 : 539.165.044

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Internationale Monatsschrift für angewandte Atomenergie in Industrie, Landwirtschaft, Naturwissenschaften und Medizin unter besonderer Berücksichtigung der Medizinischen Strahlenbiologie sowie des Strahlenschutzes

Schriftleiter: Professor Dr. rer. nat. Dr. med. E. H. Graul, Marburg/L., Ockershäuser Allee 4 · Verlag G. Braun, Karlsruhe, Karl-Friedrich-Str. 14—18

Photographische Bestimmung von Tritium in Wasser¹

Von K. Becker

Aus der Abteilung Strahlen-
schutz der Kernforschungs-
anlage Jülich

Photographische Bestimmung von Tritium in Wasser

Es wird eine neue Methode zur Bestimmung kleiner Tritiumkonzentrationen (ca. $0,05 \mu\text{C/ml}$) in wäßrigen Lösungen beschrieben, die darauf beruht, daß ein hochempfindlicher photographischer Film längere Zeit in der zu untersuchenden Flüssigkeit gequollen und die nach der Entwicklung erhaltene Schwärzung photometriert wird. Die Empfindlichkeit läßt sich durch Verwendung eines terphenylhaltigen Filmes steigern. Aus der Empfindlichkeit, die für einen konventionellen Röntgenfilm gemessen wurde, läßt sich ableiten, daß eine Verschleierung der Dosismessfilme von Personen im Kontrollbereich durch tritiumhaltige Luft möglich ist.

Photographic Determination of Tritium in Water

The article describes a new method for determining low tritium concentrations (ca. $0,05 \mu\text{C/ml}$) in aqueous solutions. With this method, a highly sensitive photographic film is soaked for a considerable period in the liquid under examination. The blackening resulting from development of the film is then measured photometrically. Sensitivity can be increased by using a film containing terphenyl. The sensitivity measured in a conventional X-ray film indicates that tritium in the air may affect film badges worn by persons in a control area.

Détermination photographique du tritium dans l'eau

Une nouvelle méthode de détermination de petites concentrations de tritium (environ $0,05 \mu\text{C/ml}$) en solution aqueuse est décrite. Un film photographique très sensible est plongé durant un certain temps dans la solution à examiner. Après le développement le noircissement du film est photométré. La sensibilité peut être augmentée par l'emploi d'une pellicule contenant du diphenylbenzène. De la sensibilité mesurée d'un film radiographique classique, on peut déduire que les films de protection du personnel de la zone contrôlée peuvent présenter un voile causé par du tritium contenu dans l'air.

Die verschiedenen Methoden zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von THO , TDO und T_2O in Wasser und wäßrigen Lösungen, wie z. B. Körperflüssigkeiten und Produkten biochemischer oder chemischer Umsetzungen in wäßriger Phase, erfordern einen relativ großen apparativen Aufwand — sei es, daß das Tritium in das Zählgas überführt wird oder im Flüssigszintillator gelöst ist. Wesentlich weniger aufwendige photographische Methoden wurden zur quantitativen Bestimmung von festen tritiierten Verbindungen in Papierchromatogrammen eingesetzt [1]. Dabei macht sich die sehr kurze Reichweite der emittierten Elektronen von 18 keV Maximal- und ca. 6 keV Effektivenergie nachteilig bemerkbar: Mikroaufnahmen zeigen, daß nur die Silberbromid-Mikrokristalle der obersten Emulsionsschicht geschwärzt werden. Die maximal erreichbare Schwärzung ist gering [2]. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, die Papierchromatogramme mit einem Flüssigszintillator zu tränken und das emittierte Fluoreszenzlicht photographisch zu registrieren [3]. Man erhält so eine wesentliche Verstärkung der photographischen Wirkung.

Ausgehend von der Frage, wie die Energie der β -Strahlung optimal für den Aufbau eines latenten Bildes ausgenutzt werden kann, haben wir zunächst einen hochempfindlichen Röntgenfilm (Agfa Sino) in Wasser mit unterschiedlichem Tritiumgehalt aufquellen lassen und die Schwärzung der homogen „von innen“ bestrahlten Schicht als Funktion der Quellzeit und des Tritiumgehaltes des Wassers bestimmt. Es ergab sich, daß der Schleierwert des in tritiumfreiem reinem Wasser gelagerten Filmes nur wenig, um ca. $S = 0,015$ pro Tag, zunimmt. Wird diese Schleierschwärzungszunahme von den Meßwerten subtrahiert, ergibt sich eine lineare

¹ Herrn Prof. Dr. H. Frieser zum 60. Geburtstag gewidmet.

Funktion der Schwärzung vom Tritiumgehalt (Abb. 1) wie auch von der Einwirkungszeit. Nach der Beziehung

$$T = \frac{S_G - S_S}{t \cdot E}$$

läßt sich danach der Tritiumgehalt T von Wasser bestimmen, wenn die gemessene Schwärzung S_G abzüglich der Schleierschwärzung S_S durch die mit der Quellzeit t multiplizierte Empfindlichkeit E dividiert wird.

Die Empfindlichkeit E wird durch Eichung bestimmt. Eine Beeinflussung der Empfindlichkeit und des Schleiers wird durch die Eichung ebenso eliminiert wie die sich überlagernden Einflüsse von Reziprozitätsfehlern und Fading, wenn Eich- und Meßzeit identisch sind. Offensichtlich stören auch die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von H_2O und THO , TDO und T_2O in Gelatine bei langen Einwirkungszeiten und den geringen Schichtdicken nicht.

Die Beziehung gilt nicht bei hohen Schwärzungen, für welche die Nettoschwärzung keine lineare Funktion der insgesamt im Silberbromid wirksam absorbierten Energie mehr ist, d. h. bei Schwärzungen, die größer als ca. 20% der Maximalschwärzung sind. Im vorliegenden Fall gilt jedoch die Beziehung bis ca. $S = 3$, da die Maximalschwärzung von Doppelschicht-Röntgenfilmen mit hohem Silbergehalt sehr groß ist.

Im Falle des Sino-Filmes ist $E = 0,033 \left[\frac{S_G - S_S}{T \cdot t} \right]$, wenn T in $\mu C/ml$ und t in Tagen angegeben wird. Offensichtlich kann E gesteigert werden, wenn beim Photometrieren mehrere Filmschichten übereinander gelegt werden, und wird dadurch für drei Filme $0,1 \left[\frac{S_G - S_S}{T \cdot t} \right]$.

Da sich auch die Schleierschwärzungen addieren, erhält man Schwärzungen von $> 0,8$ bis $0,9$. In diesem Schwärzungsbereich lassen sich mit einem guten Densitometer noch Schwärzungsänderungen von $0,05$ mit ausreichender Genauigkeit von ca. $\pm 10\%$ messen, d. h. aber, daß bei drei übereinandergelegten Filmen noch $0,05 \mu C$ Tritium im ml Wasser erfaßbar sind.

Eine quantitative Abschätzung der Elektronenenergieausnutzung ergibt folgendes: Pro cm^2 Sino-Film werden auf beiden Seiten des Schichtträgers $0,95 mg H_2O$ durch Quellung aufgenommen. Enthält dieses Wasser $1 \mu C/ml$ Tritium, so entspricht das bei einer Einwirkungszeit von 24 Stunden $1,13 \cdot 10^7$ Zerfällen pro cm^2 Film. Der resultierenden Schwärzung von $S_G - S_S = 0,033$ konnte durch mikroskopische Auszählung eine Zahl von $5,5 \cdot 10^5$ entwickelten Körnern pro cm^2 zugeordnet werden, d. h. $4,9\%$ der emittierten Elektronen machen im Bereich geringer Schwärzungen je ein Korn entwickelbar.

Nur etwa jeder 20. Zerfall wird also photographisch registriert. Als Ursachen des hohen Elektronenverlustes und Möglichkeiten zu seiner Beeinflussung kommen in Betracht:

1. Es wird zwar ein Korn von einem Elektron getroffen, aber die zur Entwickelbarkeit bei Elektronenbestrahlung notwendige Mindestenergie von ca. $1 keV$ wird nicht im Korn deponiert, weil das Elektron am Ende seiner Bahn sehr energiearm ist oder

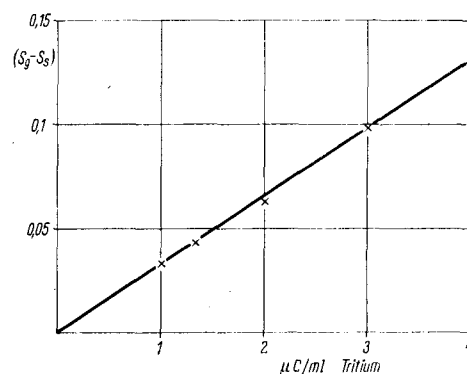


Abb. 1. Zunahme der Schwärzung über dem Schleier eines Agfa-Sino-Röntgenfilmes als Funktion der Tritiumkonzentration von Wasser, in dem er einen Tag gequollen wurde

das Korn nur streift. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein emittiertes Elektron ein Korn entwickelbar macht, steigt mit abnehmender Entfernung der Silberbromidkörner, d. h. zunehmendem Silberbromid/Gelatine-Verhältnis bzw. abnehmendem Quellungsgrad der Gelatine.

2. Das emittierte Elektron trifft ein Korn, das bereits getroffen und entwickelbar ist. Dieser Vorgang ist im hier betrachteten Bereich geringer Schwärzungen selten.

3. Das emittierte Elektron trifft kein Korn, weil es die Schicht nach der Verpackungs- oder der Schichtträgerseite hin verläßt. Dieser Anteil ist im vorliegenden Fall sehr klein. Es würde sich nicht lohnen, ihn durch Vergrößerung der Schichtdicke weiter zu vermindern.

4. Das emittierte Elektron trifft in der Schicht kein Korn und verliert seine Gesamtenergie in der Gelatine. Dieser Hauptgrund der geringen Elektronenausnutzung könnte durch höheren Silberbromidgehalt der Schicht, etwa durch Verwendung einer Kernspuremulsion, vermindert werden. Andererseits würde aber mit abnehmendem Gelatinegehalt das Tritiumaufnahmevermögen der Schicht abnehmen. Wollte man dies durch größere Schichtdicke kompensieren, müßten ein höherer Schleier und evtl. auch emulsionstechnische Schwierigkeiten in Kauf genommen werden. Im Ganzen sind also den Möglichkeiten der Empfindlichkeitssteigerung nach beiden Seiten Grenzen gezogen. Erhöht man das Silberbromid/Gelatine-Verhältnis, nimmt die Quelfähigkeit ab, vermindert man es, überschreitet die mittlere Entfernung vom Entstehungsort des Elektrons zum registrierenden Korn schnell den optimalen Wert.

Wir haben deshalb auf anderem Wege die Empfindlichkeit gesteigert: Wird der photographischen Schicht mikrokristallines p-Terphenyl als Fluoreszenzkörper inkorporiert [4, 5], so kann die Energieausnutzung erhöht werden. Zwar werden weniger als 10% der Elektronenenergie in blaues Licht transformiert, jedoch ist die Kornempfindlichkeit gegenüber Licht im Bereich der Eigenabsorption des Silberbromids ca. 8- bis 35mal größer als für β -Strahlung. Hinzu kommt, daß ein Korn, welches von einem 6-keV-Elektron getroffen wird, überbelichtet ist. Da die Fluoreszenzlichtemission nach allen Seiten erfolgt, wird dadurch die Energie günstiger verteilt. Andererseits wäre infolge des Lichtanteiles zur Gesamtschwärzung ein Durchhang der Schwärzungskurve zu erwarten, der aber nicht gefunden wurde, so daß also auch für den Terphenylfilm die obige Beziehung gilt. Tatsächlich ist beim Vergleich zweier Sino-Emulsionen von gleicher Maximalschwärzung ohne und mit Terphenylzusatz die Terphenyl-emulsion um einen Faktor von nahezu 2 empfindlicher.

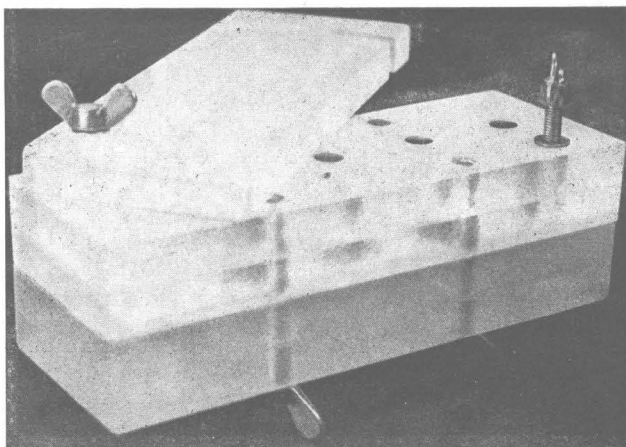


Abb. 2. Plexiglasblock mit Bohrungen zur Aufnahme wässriger Proben. Die (im Bild dunklere) Bodenplatte preßt den Film gegen die Bodenöffnungen der Bohrungen. Polyäthylenringe verhindern das Auslaufen der Flüssigkeit

Grundsätzlich ist die Methode auf alle Flüssigkeiten und Lösungen anwendbar, in denen Gelatine quillt und die Grundscheier und Empfindlichkeit der Schicht nicht zu ungünstig beeinflussen. So würde es z. B. empfehlenswert sein, bei der Untersuchung der Lösungen bestimmter Aminosäuren und Harn dieselben vorher zu destillieren, während Speichel den Grundscheier kaum beeinflusst. Einer Zersetzung der Körperflüssigkeiten kann durch Einwirkung im Eisschrank begegnet werden. Eine Reihenuntersuchung von Personen auf inkorporiertes Tritium könnte in folgender Weise vorgenommen werden: Der Speichel wird in die Bohrungen eines Plastikblöckchens eingebracht, gegen dessen Boden ein Film gepreßt ist (Abb. 2). Nach ausreichend langer Lagerung in einem lichtdichten Behälter im Eisschrank wird der Film entwickelt, die kreisrunden geschwärzten Flächen werden sodann photometriert und der Tritiumgehalt nach einer Eichkurve bestimmt. Dabei erwies sich bei Verwendung eines doppelseitig begossenen Filmes auch die Unterseite bei ausreichend langer Einwirkungszeit als ebenso geschwärzt wie die Oberseite, da der Schichtträger nicht feuchtigkeitsundurchlässig ist.

Es wäre denkbar, auch den Tritiumgehalt des schweren Wassers bestimmter Reaktortypen auf diese Weise zu kontrollieren oder auch die Luft der Reaktorhalle durch das Wasser einer Waschflasche zu leiten, in dem dann

ein Film exponiert wird (ebenfalls gelöstes Argon könnte unschwer mit einem inaktiven Gas ausgetrieben werden). Möglicherweise ergeben sich weitere Anwendungsmöglichkeiten dieser einfachen und billigen Methode für chemische, medizinische oder biologische Versuche.

Bei der 50fachen MZK von Tritium in Luft wurde eine Erhöhung des Schleiers empfindlicher Dosismessfilme beobachtet [6]. Dies ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Emulsion auch im „trockenen“ Zustand erhebliche Mengen Wasser enthält, die sich im Gleichgewicht mit der Raumfeuchtigkeit befinden. Bei 70% relativer Luftfeuchtigkeit sind es z. B. etwa 25% des Gelatinegewichtes. Die Gleichgewichtseinstellung wird, wie orientierende Versuche mit Adox-Dosismessfilmen zeigten, durch angeblich feuchtigkeitsdichte Verpackung in Kunststoffolien kaum beeinträchtigt. Der Versuch einer quantitativen Abschätzung der Verschleierung von photographischen Materialien wird jedoch dadurch erschwert, daß mit steigendem Wassergehalt der Schicht auch das Fading stark zunimmt und bei der erforderlichen langen Einwirkungszeit einen u. U. erheblichen Teil der Verschleierung wieder rückgängig macht. Unter Vernachlässigung des Fading-Einflusses kommt man zu folgenden Werten: Bei 20° C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit sei die MZK an Tritium in der Luft als überschweres Wasser enthalten, d. h. 2 μC Tritium und 8,6 ml Wasser pro m^3 Luft, also etwa 0,23 $\mu\text{C}/\text{ml}$ Wasser. Der untersuchte Film nimmt dann ca. 0,1 mg/cm^2 Wasser auf, und es wäre eine Schleierzunahme von etwa 0,05 pro Monat zu erwarten, wenn man berücksichtigt, daß infolge des geringeren Abstandes der Silberbromidkörner in der ungequollenen Gelatine ein größerer Teil der Tritiumzerfälle zur Registrierung kommt. Das bedeutet aber, daß bei Dosismessfilmen ein hoher Tritiumgehalt der Luft durchaus höhere γ -Dosen vortäuschen kann.

Literatur

- [1] Narath A. und Gundlach D.: Angew. Chem. 72, 707 (1960)
- [2] Beischer D. E.: Nucleonics 11, No. 12, 24 (1953)
- [3] Wilson A. T.: Biochem. Biophys. Acta 40, 522 (1960)
- [4] Becker K., Klein E. und Zeitler E.: Naturwiss. 47, 199 (1960)
- [5] Becker K.: Dissertation TH München (1961)
- [6] Gibson, A. E. R. E., Harwell: private Mitteilung

Anschrift des Verfassers: Dr. Klaus Becker, Kernforschungsanlage Jülich, Abteilung Strahlenschutz